

LAMINATED POLYESTER SHRINK FILM

Patent number: JP8156209
Publication date: 1996-06-18
Inventor: UCHIUMI SHIGEO
Applicant: DIAFOIL CO LTD
Classification:
- **International:** **B29C61/06; B29C63/40; B32B27/36; B29C61/06; B29C63/38; B32B27/36; (IPC1-7): B32B27/36; B29C61/06; B29C63/40; B29K67/00; B29K105/02; B29L7/00; B29L9/00**
- **European:**
Application number: JP19940307704 19941212
Priority number(s): JP19940307704 19941212

Report a data error here

Abstract of JP8156209

PURPOSE: To provide a laminated polyester film excellent in shrink characteristics, cutting resistance and film forming properties at the time of production and especially suitable as a shrink label.

CONSTITUTION: A laminated polyester shrink film is composed of a laminated polyester film consisting of a layer of polyester A of which the copolymerization ratio is below 10mol% and a layer of polyester B of which the copolymerization ratio is above 10mol% and highly oriented at least in one direction and characterized by that a shrinkage factor after treatment in an oven at 100 deg.C for 5min is 40% or more in one direction.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-156209

(43) 公開日 平成8年(1996)6月18日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 3 2 B 27/36		9349-4F		
B 2 9 C 61/06		7639-4F		
63/40		9446-4F		
// B 2 9 K 67:00				
105:02				

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平6-307704

(22) 出願日 平成6年(1994)12月12日

(71) 出願人 000108856

ダイアホイルヘキスト株式会社
東京都文京区本郷一丁目28番10号

(72) 発明者 内海 滋夫

滋賀県坂田郡山東町井之口 347番地 ダ
イアホイルヘキスト株式会社中央研究所内

(74) 代理人 弁理士 長谷川 暁司

(54) 【発明の名称】 積層ポリエステル系収縮フィルム

(57) 【要約】

【目的】 収縮特性、耐切断性に優れ、かつ製造時の製膜性に優れ、特にシュリンクラベル用として好適な積層ポリエステルフィルムを提供する。

【構成】 共重合比が10モル%未満のポリエステルA層と共重合比が10モル%を超えるポリエステルB層とを含む2層以上の少なくとも一方向高配向積層ポリエステルフィルムからなり、100℃エアオープン中で5分間処理後の収縮率が一方向で40%以上であることを特徴とする積層ポリエステル系収縮フィルム。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 共重合比が 10 モル%未満のポリエステル A 層と共重合比が 10 モル%を超えるポリエステル B 層とを含む 2 層以上の少なくとも一方向高配向積層ポリエステルフィルムからなり、100℃エアークーリング中で 5 分間処理後の収縮率が一方向で 40%以上であることを特徴とする積層ポリエステル系収縮フィルム。

【請求項 2】 100℃エアークーリング中で 5 分間処理後の他の一方向での収縮率が 15%以下であることを特徴とする請求項 1 に記載の積層ポリエステル系収縮フィルム。

【請求項 3】 露出する面がいずれもポリエステル A 層からなることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のポリエステル系収縮フィルム。

【請求項 4】 ポリエステル A 層の厚さが 20 μm 未満であることを特徴とする請求項 1～3 のいずれかに記載の積層ポリエステル系収縮フィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、収縮特性、耐切断性に優れ、かつ製造時の製膜性に優れたポリエステル系収縮フィルムに関する。さらに詳しくは、本発明は、特にシュリンクラベル用として好適な積層ポリエステルフィルムに関する。

【0002】

【従来の技術および発明が解決しようとする課題】近年、ポリエステル系収縮フィルムとして特にシュリンクラベル用途への適用が注目を浴びている。しかるにこれらの用途に用いるポリエステルフィルムとしては共重合体の一軸高配向フィルムが用いられるため縦延伸時ロールに粘着したり、横延伸時クリップに粘着し、フィルムが破れたり巻き付いたりして生産性を極端に低下させ、コストアップの最大の原因となっていた。しかしながら、現在廃棄物のリサイクルが叫ばれ、特に PET ボトルにポリエステル系の収縮フィルムが求められているため、時代の趨勢として収縮フィルムのコストダウンが強く要求されるようになってきた。

【0003】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記課題を解決すべく、鋭意検討の結果、特定の積層構造とすることによって、製造時の破断を極力少なくさせ、その生産性を高めることによってコストダウンを達成しうることを見だし、本発明を完成するに至ったものである。すなわち、本発明の要旨は、共重合比が 10 モル%未満のポリエステル A 層と共重合比が 10 モル%を超えるポリエステル B 層とを含む 2 層以上の少なくとも一方向高配向積層ポリエステルフィルムからなり、100℃エアークーリング中で 5 分間処理後の収縮率が一方向で 40%以上であることを特徴とする積層ポリエステル系収縮フィルムに存する。

【0004】以下、本発明を詳細に説明する。本発明の積層フィルムは、少なくともポリエステル A 層とポリエステル B 層とを含む多層構造の一方向高配向積層フィルムであり、当該フィルム上に印刷層が形成されかつ袋状にしてシュリンクラベル用ポリエステルフィルムとして用いられる。まず、ポリエステル A 層について説明する。ポリエステル A 層を構成するポリエステル A は、共重合比が 10 モル%未満であれば、いかなる構成のものでもよいが、実質的にホモポリマーから成るポリエステルが代表的なものとして挙げられる。かかるポリエステルは、芳香族ジカルボン酸と脂肪族グリコールとを重縮合させて得られる。芳香族ジカルボン酸としては、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレン-2, 6-ジカルボン酸などが挙げられ、脂肪族グリコールとしては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、テトラメチレングリコール、ネオペンチルグリコール、1, 4-シクロヘキサジメタノール等が挙げられる。

【0005】代表的なポリマーとしては、ポリエチレンテレフタレート (PET)、ポリエチレン-2, 6-ナフタレンジカルボキシレート (PEN)、ポリシクロヘキサジメチレンテレフタレート共重合体 (PCT) 等が例示される。さらにポリエステル A は、上記のポリマー以外に、熱固定後の ΔP_A が 0.100 未満とならない程度、すなわち具体的には 10 モル%以下、好ましくは 5 モル%以下の割合で他の芳香族および/または脂肪酸のジカルボン酸ジオールとを共重合して得られる共重合ポリマーでもよい。共重合成分としては、後述のポリエステル B で説明するものと同様であってもよい。また、ポリエステル A 層を構成するポリエステル A は、他の重合体とのブレンド物であってもよい。他の重合体としては、例えば、ポリアミド、ポリオレフィン、ポリカーボネート等が挙げられ、これらはポリエステル A の結晶性を極端に低下させたり、表面粗度を極端に大きくしない範囲でブレンドしてもよい。ブレンドの割合は、通常 15 重量%以下、好ましくは 5 重量%以下である。

【0006】ポリエステル A 層は、全体にわたって同一の組成であってもよいが、本発明の要旨を越えない限り、共重合成分またはブレンド成分の異なる多層とすることも好ましい。本発明においては、ポリエステル A 層が露出するフィルム表面の両面を構成することが好ましい。もちろん A 層がこれら表裏以外の層を構成してもよい。次に、ポリエステル B 層について説明する。ポリエステル B 層の共重合比は 10 モル%を超えるものである。特にその延伸熱処理後のフィルムの面配向度 ΔP_B は 0.100 未満であることが好ましい。共重合比が 10 モル%以下では、そのシュリンク特性に劣るため不適当である。共重合比は好ましくは 15 モル%を超えるものの、さらに好ましくは 20 モル%を超えるものである。B 層には、特に再生原料を用いることが好ましい手段である。再生原料としては、自己リサイクル原料はもちろ

んのこと、他の製品より発生したリサイクル原料を使用することも、廃棄物を減量する意味で有用な方法である。

【0007】さらに、ポリエステルB層を構成するポリエステルBは、実質的に非晶質のポリエステルであることが最も好ましい。A層とB層においてその酸成分およびグリコール成分の主成分が同一である必要はないが、同一であることが好ましい。B層を構成するポリエステルBの共重合成分としては、主成分と異なるジカルボン酸として、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ジフェニルスルホジカルボン酸、ジフェニルエーテルジカルボン酸、ジフェノキシエタンジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸、ジフェニルジカルボン酸、ジフェニルチオエーテルジカルボン酸、ジフェニルケトンジカルボン酸、フェニルインダンジカルボン酸、セバシン酸、エイユ酸、ドデカンジカルボン酸、ダイマー酸、金属スルホネートを有する芳香族ジカルボン酸、ポリエーテルジカルボン酸等が挙げられるが、これらの中でも、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、セバシン酸、金属スルホネートを有する芳香族ジカルボン酸の中から選択されたものが好ましい。

【0008】一方、主成分と異なるグリコール成分としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、テトラメチレングリコール、シクロヘキサジメタノール、2,2-ビス(4-ヒドロキシジフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ジェチレングリコール、ネオペンチルグリコール、ヒドロキノン、シクロヘキサジオール、ポリアルキレングリコール等が挙げられるが、これらの中でも、テトラメチレングリコール、シクロヘキサジメタノール、ネオペンチルグリコール、ポリアルキレングリコールの中から選択されたものが好ましい。本発明では、ジカルボン酸成分およびジオール成分ともに共重合されたものについての全共重合比は、ジカルボン酸成分、ジオール成分それぞれの共重合比の和として表す。

【0009】上述の積層フィルムにおいて、代表的なポリエステル組成としてはA層がポリエチレンテレフタレートまたは結晶性を有する高融点のポリエチレンテレフタレート共重合体およびB層が低融点のポリエステル共重合体から構成されるものである。しかるに、フィルムの耐熱性、フィルムの製造時、成形時の非粘着性の付与のためにA層をよりT_gの高いフィルムとすることが好ましい。その一例としてポリ-1,4-シクロヘキサジメチルテレフタレートおよびその共重合体(PCT)が挙げられるが、特に好ましいものとしては、ポリエチレン-2,6-ナフタレートまたは高融点を維持したその共重合体である。ポリエチレン-2,6-ナフタレートによれば、ポリエチレンテレフタレートに比べてT_gが40~45℃も高いため、フィルム製造時、成形加工

時のフィルム粘着等の問題を一挙に解決することができ好ましい。

【0010】本発明の積層フィルムは、ポリエステルA層およびB層を含む多層構造の二軸延伸熱固定積層フィルムからなる。多層構造はA/B層の2層構造、A/B/Aの3層構造、A/B/A/B/Aの5層構造等の構造であってもよい。また、A層およびB層を多層にしてA1/A2/B1/B2/B1/A2/A1のような積層構造にしてもよい。上記構造の中でも、A/B/A、A/B/A/B/Aの構造が製造装置の設置の面も含めて好ましい。本発明の積層フィルムにおいて、ポリエステルA層は、厚さが0.1μmを超え20μm未満、さらには0.5μmを超え10μm未満、特に1μmを超え5μm未満が好ましい。ポリエステルA層の厚みが0.1μm以下では耐熱性、寸法安定性、表面性に劣る傾向があり、一方、20μm以上の場合には、シュリンク特性に劣ることが懸念される。

【0011】ポリエステルA層の厚みは、全フィルム厚みに対しては50%以下、さらには25%以下、特に2~10%が好ましい。ポリエステルA層の厚みが全フィルム厚みに対して50%を超えるとシュリンク特性の改良が不十分となることがある。積層フィルムの全体厚さは、通常5~200μmであり、好ましくは5~100μm、さらに好ましくは15~75μm、特に好ましくは25~60μmである。また、フィルムの易滑性を向上させるために、有機滑剤、無機の滑剤等の微粒子をA層のみまたはA層およびB層に含有させることが好ましい。例えばA/B/Aの3層フィルムでは、A層に微粒子を含有させ、B層には、再生または安価なレジンをを用いることが望ましい。また、必要に応じて、A層および/またはB層に安定剤、着色剤、酸化防止剤、消泡剤、帯電防止剤等の添加剤を含有したものであってもよい。

【0012】滑り性を付与する微粒子としては、カオリン、クレイ、各種炭酸カルシウム、酸化ケイ素、テレフタル酸カルシウム、α-, γ-, δ-, θ-等の酸化アルミニウム、酸化チタン、リン酸カルシウム、フッ化リチウム、カーボンブラック等の不活性外部粒子、ポリエステル樹脂の熔融製膜に際して不溶な高融点有機化合物、単分散球状有機粒子、粉碎型の有機粒子、架橋ポリマーおよびポリエステル合成時に使用する金属化合物触媒、例えばアルカリ金属化合物、アルカリ土類金属化合物などによってポリエステル製造時にポリマー内部に形成される内部粒子が挙げられる。フィルム中に含まれる微粒子の含有量は、通常0.002~2.0重量%の範囲であり、平均粒径は、0.001~3.5μmの範囲であることが好ましい。

【0013】本発明のポリエステルは、フィルムにおける極限粘度が、好ましくは0.50以上、さらに好ましくは0.60以上である。フィルムの極限粘度が0.5

0未満の場合は、十分な強度および成形性が得られないことがある。本願発明のような積層フィルムにおいては上記範囲を満足する限り、A層、B層が同一の極限粘度であっても異なってもよい。また、A層がB層に比べて粘度が高くても低くてもよい。

【0014】本発明のフィルムにおいて、100℃エアークーリング中5分での収縮率が、一方向で40%以上であり、好ましくは50%以上、さらに好ましくは55%以上のフィルムである。この条件を満足しないフィルムにおいてはラベル用シュリンクフィルムとして用いてもシワが生じたり図柄のズレが生じて不適当である。一方、かかる方向以外の方向において上記収縮率が15%以下であることが好ましく、さらに好ましくは10%以下、特に好ましくは5%以下である。本発明のフィルムの厚さ斑は30%未満、さらには20%未満、特に15%未満が好ましい。かかる厚さ斑が30%以上の場合、成形時のフィルムの伸び等が不均一となり、収縮時に図柄の歪みが生じやすくなる傾向がある。次に本発明の積層フィルムの製造方法について説明する。積層フィルムを得る方法としては、共押出法、ドライラミネート法等の公知の方法が用いられるが、特に共押出法が、生産性の面から好ましい。したがって、以下は共押出法による製膜法を代表として説明する。

【0015】まず、無機微粒子等を必要に応じて適量含有させた数種のポリエステルのチップを乾燥した後、必要な組成となるようブレンド等を行い、各層に必要なポリエステルを準備する。このポリエステルを別々の押出機を用いて200～320℃の温度で熔融させ、パイプ内または口金内で合流させて多層に押し出した後、キャストイングドラム上で急冷して、要求する構成の未延伸積層シートを得る。ポリエステルチップの乾燥には、ポップードライヤー、パドルドライヤー、真空乾燥機などを用いることができる。押出法は、Tダイ法が好適である。押し出しの際、各々の押出機のギヤポンプによる吐出量を調整することにより、積層フィルムの各層の厚さ比を適宜調節することができる。また、キャストイングに際しては、いわゆる静電密着法を用いることにより、厚さ斑の少ない積層シートを得ることができる。

【0016】得られた未延伸積層シートは、引き続き延伸工程において、縦または横方向に一軸または二軸延伸をする。延伸工程中にフィルムの表面温度が($T_{gmin} - 10^{\circ}C$)以上、($T_{cmax} - 10^{\circ}C$)以下の温度範囲で均一に加熱し、少なくとも一方向に2・0倍以上、5・0倍以下、好ましくは2・5倍以上4・5倍以下一段又は多段で延伸を行う工程を含む方法が、該フィルムの厚さ斑を小さくするために好ましい(T_{gmin} は用いた原料ポリエステルの T_g (ガラス転移濃度)の最小値、 T_{cmax} は、用いた原料ポリエステルの T_c (結晶化温度)の最大値を表す)。

【0017】延伸方法としては、ロールで縦に延伸後、

横に二軸に延伸したりする二軸延伸とともに、ロールで縦一軸に延伸したり、テンターにて横一軸に延伸する方法のほか、公知の二軸延伸において、縦または横のいずれか一方に強く延伸し他方を極少延伸することも可能である。かくして得られたフィルムを必要に応じて100℃以下で熱固定した後、巻き取り製品とすることが出来る。熱固定は、一般的には、緊急固定下で実施されるが、熱固定時および／または熱固定後の冷却時にフィルムの長手方向および／または横方向に20%未満弛緩を行ったり、巾出しを行うこともできる。上記延伸工程中、または延伸後に、フィルムに接着性、帯電防止性、滑り性、離型性等を付与するために、フィルムの片面または両面に塗布層を形成したり、コロナ処理等の放電処理を施したりしても構わない。特にインラインコートによって離型層を設けることが好ましい。

【0018】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、これらの実施例に限定されるものではない。なお、フィルムの評価方法は以下に示すとおりである。

(1) 収縮率

100℃±2℃のギヤドオープン中に無荷重の状態ですら5分間収縮させて下記式に従い求めた。

$$\text{【数1】 収縮率} = (L_0 - L) / L_0$$

(上記式中、 L_0 は原長 10cm、 L は収縮後の長さ (cm)である)

【0019】(2) フィルムの厚さ斑

安立電気社製連続フィルム厚さ測定器(電子マイクロメーター使用)により、フィルムの縦方向に沿って5mの長さで測定し、次式により厚さ斑を算出した。

$$\text{【数2】 厚さ斑} = (\text{フィルム最大厚さ} - \text{フィルム最小厚さ}) \times 100 / \text{フィルム平均厚さ}$$

(3) 極限粘度 ($[\eta]$)

試料0.2gをフェノール/テトラクロロエタン=50/50の混合溶媒20mlに加え、約110℃で30分間加熱後、30℃で測定した。

(4) 収縮特性

フィルムをヒートシールにより円筒状にして、ボトルに被せた後、150℃のエアークーリング中にボトルとともに30秒間入れてフィルムを収縮させた後、取り出した。フィルムに発生した長さ5mm以上のシワの数が0～5本のを○、5～10本のを△、11本のを×とした。

【0020】(5) 製膜性の評価

キャストスピード20m/分で製膜した時、ロールやクリップに粘着を全く起こさず、破れにくく、かつ高い生産性を有するものを◎、やや問題のものを△、その中間のものを○、全く製膜困難なものを×とした。

(6) 収縮フィルムとしての総合評価

フィルムを収縮ラベルとして(4)のようにボトルに装

着後、温水による殺菌処理を行った。このときに生産性に優れるとともに収縮後フィルムにほとんどシワがなく、フィルムの収縮量が十分でボトルとの密着性に優れ、さらに殺菌処理によるフィルムの白化またはシワやゆるみの発生がなく、ラベル用収縮フィルムとして非常に良好なものを◎、若干問題は有るが、実用上問題の無いものを○、上記の条件を満たさず収縮フィルムとして不適当なものを×とした。

【0021】実施例中で使用した原料ポリエステルは以下に示すものである。

ポリエステルA1：平均粒径1.3 μm の無定形シリカ粒子を500ppm含むポリエチレンテレフタレート（ $[\eta] = 0.63$ ）

ポリエステルA2：平均粒径1.4 μm の無定形シリカ粒子を550ppm含むポリエチレン-2,6-ナフタレート（ $[\eta] = 0.62$ ）

ポリエステルB1：酸成分としてテレフタル酸80モル%、イソフタル酸20モル%、グリコール成分として、エチレングリコール98モル%、ジエチレングリコール2モル%からなる、常法に従い製造したポリエステル共重合体（PET共重合体）（ $[\eta] = 0.69$ ）

ポリエステルB2：酸成分として2,6-ナフタレンジカルボン酸80モル%、イソフタル酸20モル%、グリコール成分としてエチレングリコール98モル%、ジエチレングリコール2モル%からなる、常法に従い製造したポリエステル共重合体（PEN共重合体）（ $[\eta] = 0.66$ ）

【0022】実施例1

ポリエステルA1、ポリエステルB1の各チップを常法に従って乾燥した後、ポリエステルA1を押出機1で、ポリエステルB1を押出機2で、280℃で熔融した後、ポリエステルA1を2層に分け3層に共押出し可能な口金を備えたダイスを通じてA1/B1/A1の2種3層の共押出を行い、キャストリングドラム上で、急冷して未延伸積層シートを得た。この時、ドラムへの密着性を良くするため静電密着法を用いた。次いで、得られた未延伸フィルムを80℃の延伸ロールと冷却ロールの間で縦方向に3.6倍延伸して巻き取り、厚み50 μm の一軸高配向延伸積層フィルムを得た。A1/B1/A1の各層の厚みは1.5 μm /4.7 μm /1.5 μm となった。

【0023】実施例2

ポリエステルA1の代わりにポリエステルA2を、ポリエステルB1の代わりにポリエステルB2を用い、延伸条件を135℃で縦方向に3.8倍とする以外は、実施例1と同様に製膜して厚さ50 μm のフィルムを得た。

比較例1

ポリエステルA1を単層で製膜する以外は実施例1と同様に製膜して厚さ50 μm のフィルムを得た。

【0024】比較例2

ポリエステルA2を単層で製膜する以外は実施例2と同様に製膜して厚さ50 μm のフィルムを得た。

比較例3

ポリエステルB1を単層で製膜する以外は実施例1と同様に製膜して厚さ50 μm のフィルムを得た。

比較例4

ポリエステルB2を単層で製膜する以外は実施例2と同様に製膜して厚さ50 μm のフィルムを得た。

【0025】実施例3

実施例1において、未延伸フィルムを縦方向に延伸する代わりにテンターにて横方向に延伸する以外は全く同様に製膜して厚さ50 μm のフィルムを得た。

実施例4

実施例2において、未延伸フィルムを縦方向に延伸する代わりにテンターにて横方向に延伸し、B層の共重合比率を保持したまま、自己リサイクル原料を30%混入する以外は全く同様に製膜して厚さ50 μm のフィルムを得た。

上記の実施例および比較例で得られたフィルムの諸物性および収縮フィルムとしての評価を下記表1および2に示す。実施例のフィルムは粘着を起こさず良好なのに対して、比較例のフィルムは、収縮フィルムとしての性能は良好で有るが、粘着を起こし生産性を極端に悪化させてしまい不適当である。

【0026】

【表1】

表 1

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4
共重合 成分 (モル%)	A層	0	0	0	0
	B層	22	22	22	22
収縮率 %	縦	70	73	4	3
	横	3	1	71	70
厚さ % 差	縦	9	10	11	13
	横	6	7	9	11
[η]		0.64	0.62	0.64	0.62
収縮特性		○	○	○	○
製膜性		○	○	○	○
総合評価		○	○	◎	◎

【0027】

【表 2】

表 2

		比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
共重合 成分 (モル%)	A層	0	0	—	—
	B層	—	—	22	22
収縮率 %	縦	19	25	69	73
	横	5	6	2	3
厚さ % 差	縦	5	7	12	13
	横	5	6	8	9
[η]		0.61	0.60	0.65	0.61
収縮特性		×	×	○	○
製膜性		○	○	×	×
総合評価		×	×	△	△

【0028】

【発明の効果】本発明のフィルムは優れた収縮特性、厚さ均一性、生産性等を有し、ポリエステル系収縮フィルムとして有用であり、本発明の工学的価値は高い。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

B 2 9 L 7:00
9:00

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所